

①

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-165682

⑬ Int.Cl.¹

C 09 J 3/14

識別記号

JBL

厅内整理番号

7038-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-321469

⑰ 出 願 昭62(1987)12月21日

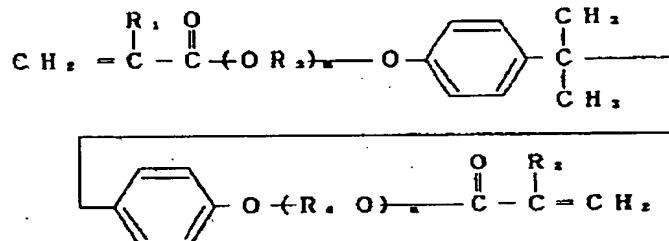
⑱ 発明者 磯 部 安 司 愛知県名古屋市港区船見町1-1 東亞合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 出願人 東亞合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号
会社

BEST AVAILABLE COPY

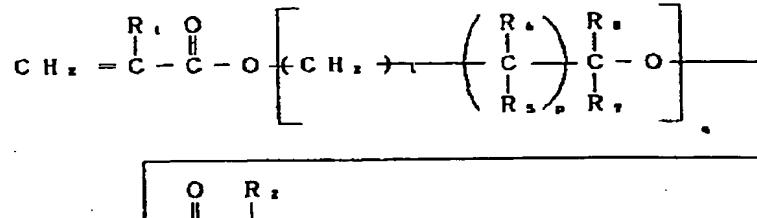
明細書

単量体 (A)



上記式において、R₁及びR₂は炭素数1~5のアルキル基を示し、R₃及びR₄はそれぞれ2~4の炭素原子数を有するアルキレン基を示し、m及びnはそれぞれ2~8の整数を示す。

単量体 (B)



1. 発明の名称

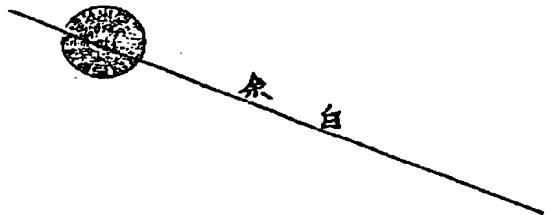
接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記単量体 (A) 及び/又は単量体 (B)、単量体 (C)、有機過酸化物並びに当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤からなり、

① 単量体 (A)、単量体 (B) 及び単量体 (C) からなる単量体の合計100重量部あたり、有機過酸化物が0.2~3重量部、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤が0.1~2重量部であり、

② 各単量体の割合は、単量体 (A) 及び/又は単量体 (B) が20~98重量%で、単量体 (C) が80~2重量%であることを特徴とする接着剤組成物。

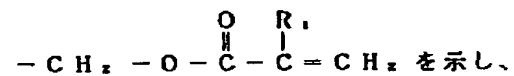


(2)

上記式において、 R_1 及び R_2 は炭素数1～5のアルキル基を示し、

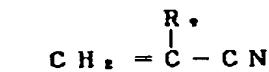
R_3 は、H、Cl、 $-CH_3$ 又は $-C_2H_5$ を示し、

R_4 、 R_5 及び R_6 はそれぞれH、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2OH$ 又は



i は1～8の整数を、 q は1～20の整数を、 p は0又は1を示す。

単量体〔C〕



上記式において、 R_1 は炭素数1～12のアルキル基を示す。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は一液型接着剤組成物に関するもので

あり、特に耐油性、耐熱性及び広範囲の各種材質に対する接着能が優れ、且つ常温硬化型で、ボットライフが長い嫌気性接着剤組成物に関するものである。

この接着剤組成物は、特に耐油性及び耐熱性が要求されるネジの強み止め用接着剤として好適なものである。

(従来の技術)

従来より急速に硬化する一液型の常温硬化型接着剤として、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を有する单量体からなる嫌気硬化性組成物が用いられてきた。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の嫌気硬化型接着剤は、メタクリロイル基を有する单量体を主体とするため、反応後の硬化成分が耐油性或いは耐熱性に劣ったり、接着性能においてもステンレス又はニッケルを主成分とする材質に対しては、接着強度が低かたり、更に金属材質に使用した場合は接着剤塗布後から接着加工迄の間のボットライフが短い

等の欠点を有しているため汎用性を欠いていた。

ロ) 発明の構成

(問題点を解決するためのための手段)

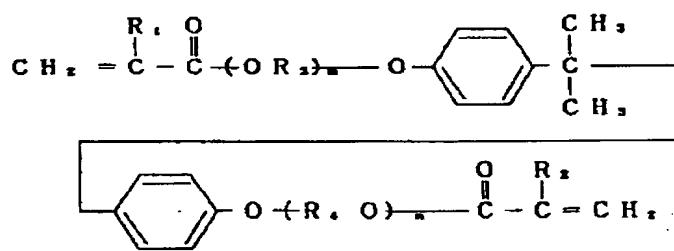
本発明は、下記单量体〔A〕及び/又は单量体〔B〕、单量体〔C〕、有機過酸化物並びに当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤からなり、

①单量体〔A〕、单量体〔B〕及び单量体〔C〕からなる单量体の合計100重量部あたり、有機過酸化物が0.2～3重量部、当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤が0.1～2重量部であり、

②各单量体の割合は、单量体〔A〕及び/又は单量体〔B〕が20～98重量%で、单量体〔C〕が80～2重量%である

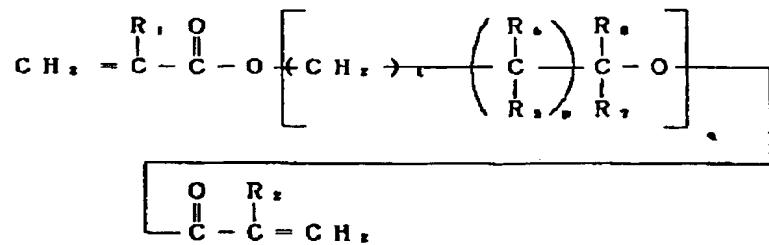
ことを特徴とする接着剤組成物である。

单量体〔A〕



上記式において、 R_1 及び R_2 は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R_3 及び R_4 はそれぞれ2～4の炭素原子数を有するアルキレン基を示し、 m 及び n はそれぞれ2～8の整数を示す。

单量体〔B〕



上記式において、R₁及びR₂は炭素数1～5のアルキル基を示し、

R₃は、H、CH₃、-CH₂又は-C₂H₅を示し、

R₄、R₅及びR₆はそれぞれH、-CH₃、-C₂H₅、-CH₂OH又は



iは1～8の整数を、qは1～20の整数を、pは0又は1を示す。

单量体 [C]



上記式において、R₁は炭素数1～12のアルキル基を示す。

本発明者は、单量体成分として、单量体[A]及び／又は单量体[B]と共に、单量体[C]を使用することにより、前記の問題点の解決即ち反応後の硬化成分の耐油性或いは耐熱性の向

—(α-アプロビルアクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】プロパン、2【4-(α-エチルアクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】-2【4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】プロパン等が挙げられる。

これらの内、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】プロパン及び2.2ビス【4-(メタクリロキシ・テトラエトキシ)フェニル】プロパンがラジカル重合性がよく好ましい。

单量体[B]の具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、オクタエチレングリコールジメタクリレート、ジ(ベンタメチレングリコール)ジメタクリレート、ジグリセロールジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート等が挙げられる。

これらの内、トリエチレングリコールジメタクリレート及びトリメチロールプロバントリメ

(3)
上、各種材質に対する接着能の安定がなされることを見出して本発明を完成させた。

〔单量体〕

本発明の接着剤組成物に用いられる单量体[A]の具体例としては、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・テトラエトキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・オクタエトキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・ジプロポキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-(メタクリロキシ・オクタブトキシ)フェニル】プロパン、2【4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】-2【4-(メタクリロキシ・トリエトキシ)フェニル】プロパン、2【4-(メタクリロキシ・ジプロポキシ)フェニル】-2【4-(メタクリロキシ・トリエトキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-(α-エチルアクリロキシ・ジエトキシ)フェニル】プロパン、2.2ビス【4-

タクリレートがラジカル重合性がよく好ましい。

单量体[C]の具体例としては、メタクリロニトリル、α-エチルアクリロニトリル、α-ブチルアクリロニトリル、α-(2-エチルヘキシル)アクリロニトリル、α-ドデシルアクリロニトリル等が挙げられる。

これらの内、メタクリロニトリルがラジカル重合性がよく且つ安価であるので好ましい。

上記单量体の混合割合として、全单量体の合計量100重量部あたり单量体[C]は80～2重量%配合することが必要である。

80重量%を超えるときは、单量体[A]又は单量体[B]との共重合反応性が低下するため接着能が低下し、他方2重量%に満たないときは反応後の硬化成分の耐油性及び耐熱性が低下すると共に、広範な各種材質に対して接着能が発揮されず各々不適当である。

更に好ましい配合量は50～5重量%である。

本発明における各单量体は、そのまま本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行

(4)

えば使用可能であるが、下述の方法で水中で乳化させると、薬傷の危険性を減らすことができ且つ塗工性も大幅に改良させることができるので好ましい。

即ち、水溶液状態で界面活性があり且つ数平均分子量が3000～5000程度の重合体の水溶液中に、高攪拌下で单量体を徐々に添加することにより当該单量体混合物を乳化する方法である。

この際、皮膜形成能を持つ水溶性重合体及び／又は水分散性重合体を該单量体の乳化時に同時に添加するか、又は乳化させた後に添加すると、得られる接着剤組成物は、これの塗工後に樹脂皮膜を形成し、更にドライタッチな塗工面を得るので好ましい。

又後述の被膜形成能を持ち、且つ当該单量体混合物を乳化し得る重合体を用いることもできる。

皮膜形成能を持ち、当該单量体混合物を水中に乳化し得る重合体としては、アクリル酸を

20～50重量%を共重合体組成に持つアクリル酸エステル系樹脂、或いはメチルビニルエーテル共重合体、ポリビニルピロリドン、ケン化度が70～98モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロビルセルロース、メトキシヒドロキシプロビルセルロース、エチレンーマレイン酸無水物共重合体、水溶性ナイロン重合体、尿素-ホルムアルデヒド重合体或いはポリエチレンオキサイドとポリブロビレンオキサイドとのブロック共重合体等の水溶性重合体；アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタンエマルジョン、クロロブレン重合体エマルジョン、或いはブタジエン-アクリロニトリルエマルジョン等の水分散性重合体が挙げられる。

これらの重合体の内、ケン化度が70～98モル%のポリビニルアルコールが当該单量体混合物に対する乳化力が大きく、水溶性ナイロン重合体が皮膜形成能が大きく各々好ましい。

又これらの重合体の内、当該单量体混合物の

乳化力が大きい重合体と皮膜形成能の大きい重合体を混合して使用すると、本発明方法に好適な条件を与えるので好ましい。

(有機過酸化物)

粉末状又は液状の有機過酸化物は、そのまま本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、カプセル化することにより、ポットライフが良好となり一液型接着剤組成物として更に優れた組成物を得ることができる。

カプセル化の方法としては、微粉末状の有機過酸化物をpH7.5～9のメチロール化反応で得た尿素-ホルムアルデヒドのプレポリマー中に分散させてから、pHを2～3に下げ且つ反応温度を35～45℃に維持して、メチレン化反応により過酸化物粉末に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化する方法が、生成したカプセルの耐水性及び耐油性が優れていて好ましい。

本発明で用いる有機過酸化物としては、ハイ

ドロバーオキサイド、ケトンバーオキサイド、ジアルキルバーオキサイド、バーオキシエステル或いはジアシルバーオキサイド等を使用することができるが、特にベンゾイルバーオキサイド或いはメタートルオイルバーオキサイドのようなレドックス反応の強い有機過酸化物は、接着剤組成物に使用した場合に接着能が高くなる反面ポットライフが短くなるので、上記の方法に従ってカプセル化して使用することが望ましい。

有機過酸化物の使用量は当該单量体混合物100重量部に対して、0.2～3重量部が必要であり、好ましくは0.5～2重量部である。

0.2重量部に満たないときは接着能が充分に発揮されず、他方3重量部を超える場合は過正量を超えて異物として混入され接着能が低下する恐れがあり、各々不適当である。

(有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤)

当該化合物は、当該单量体混合物中に溶解又は均一に分散させて使用することができるが、

当該単量体混合物を乳化して使用するときは、乳化時に加えて同時に乳化させるか、又は乳化後の分散液に添加して均一に分散させる方法が好ましい。

当該化合物の具体例としては、同時に使用する有機過酸化物と対応させた場合、有機ハイドロパーーオキサイド又はパーオキシエステルに対しては銅、コバルト、マンガン等の有機酸塩；エチレンチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、2-メルカブトベンズイミダゾール等の疎水性のメルカブト化合物；ヒドラジン、2-ヒドロキシエチルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジン等のヒドラジン誘導体；p-トルエンスルフィン酸ソーダ、L-アスコルビン酸、或いはトリエチレンジアミン等が用いられる。

これらの内、エチレンチオ尿素又はL-アスコルビン酸を使用すると反応性が大きくなり好ましい。

シアシルパーーオキサイドに対しては、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トルイジン、ジエ

(5) チル-p-トルイジン、N,Nジメチル-p-アニシジン、o-スルホ安息香酸イミド；更にメルカブトエタノール、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオ乳酸、 α -チオ醋酸、メルカブトエチルアミン、或いはo-又はm-チオサリチル酸等の水溶性メルカブト化合物がそれ用いられる。

これらの内、ジメチル-p-トルイジン又はo-スルホ安息香酸イミドを使用すると反応性が大きくなり好ましい。

当該化合物の使用量は当該単量体混合物100重量部に対して0.1~2重量部が必要であり、好ましくは0.3~2重量部である。

0.1重量部に満たないときは、レドックス反応が弱く、常温以下における接着能は有さず、他方2重量部を超える場合はレドックス反応機構のバランスを失い接着能が低下しがちで、各々不適当である。

(本発明の接着剤組成物に採用され得る他の物質)
接着剤組成物の性質の改良を目的として、例

えばチクソトロピック性を付与する為に、通常用いられるタルク、シリカ、アルミナ或いは炭酸カルシウム；長時間のポットライフ性を保つ為に、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソール或いは2,6-ジターシャリーブチルヨークレゾール等を添加することができる。

(作用)

本発明の接着剤組成物は、上記単量体[A]及び/o又は単量体[B]、並びに単量体[C]の混合物を使用した一液型の常温硬化型であり、反応後の硬化成分の耐油性及び耐熱性が改良され、且つステンレス製及びニッケル製を含む広範な材質に対して接着強度が向上し、しかも金属材質に使用した場合も被着材塗布後から接着加工迄の間のポットライフが長いものである。

単量体[A]及び/o又は単量体[B]に対して単量体[C]を添加することにより、これらの優れた効果が発揮される理由は必ずしも明らかでないが、単量体[C]中のシアノ基が関係

しているものと思われる。

[実施例及び比較例]

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

尚、評価方法として、ボルト、ネジへの接着性能は、次の試験方法によって行った。

(接着剤組成物のボルト、ネジへの塗工)

8mm径、長さ40mmの黄色クロメート及びステンレス(SUS304)からなるネジの溝部に満たされるように、水を含有しない接着剤組成物は0.15gを均一に塗布し、塗工された接着塗め付け型のネジを得た。

他方水性状接着剤組成物は0.2gを均一に塗布し、次いで80℃で20分間乾燥を行って、表面にタックのない皮膜を形成したネジを得た。

(接着性能他評価試験)

(a)接着性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け、23℃で1時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

(6)

(d)接着性能ポットライフ試験

前記の塗工されたネジを40℃で60日間加温を続けた後、230kg重・cmのトルクにて締め付け、23℃で1時間放置後の起動戻しトルクを測定した。

(c)耐油性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け、40℃のガソリン中に7日間浸漬した。取り出し直後の起動戻しトルクを測定した。

(d)耐熱性試験

前記の塗工されたネジを230kg重・cmのトルクにて締め付け、120℃で1時間加温を続け、120℃で保持したまま、起動戻しトルクを測定した。

実施例1

ホモジナイザーを付帯した1Lビーカーに2,2ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン800g、メタクリロニト

リル200g、クメンハイドロパーオキサイド10g及びジメチルバラトルイジン7gを投入して、30分間攪拌を行った。

得られた油性液を前記の評価方法に従って試験を行った結果を表1に記する。

実施例2～5、比較例1～2

実施例1において、単量体、有機過酸化物、或いは当該有機過酸化物とレドックス系を形成する還元剤の種類と量を表1のように変更し、他の条件は実施例1と全く同様に行なった場合の試験結果を表1に記す。

実施例6

次の方法により、尿素-ホルムアルデヒド樹脂でベンゾイルバーオキサイドを芯材としてカプセル化し、更に単量体混合物を下記の方法でポリビニルアルコール水溶液中で乳化した。

(ベンゾイルバーオキサイドのカプセル化)

遠流冷却器付き1Lフラスコに37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g及びトリエタノールアミン1.7gを仕込み、3

00 rpm、70℃にて2時間攪拌して反応させ、pH 7.7及びB型粘度計による60 rpmの粘度が9.1 cpsである尿素-ホルムアルデヒド樹脂のプレポリマー水溶液を得た。

次いで2Lビーカーに前記のプレポリマー水溶液240gと純水520gを仕込み、ホモジナイザーにて5000 rpmの攪拌下で、1Nの塩酸水溶液12ccの添加により、pHを2.3とした。

次いでベンゾイルバーオキサイドの微粉末(平均粒径20μm)12.8gを仕込み、40℃で5000 rpm攪拌下にて、6時間反応を維持した。

ここに更に純水300gを仕込み、攪拌数を低下させて、2000 rpm、40℃で15時間反応を続けてスラリーを得た。

これを洗浄、乾燥した結果、ベンゾイルバーオキサイドを20重量%含む多核状の平均粒径40μmのカプセル粒子を得た。

(単量体の水中への乳化)

2Lビーカーに、純水860g、ゴーセノールGM-14(ケン化度86モル%、平均重合度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学工業製)86gを仕込み、ホモジナイザーで4000 rpm攪拌下にて、前記の2,2ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン800g及びメタクリロニトリル200gを仕込み、2時間攪拌を続け乳化液を得た。

この乳化液は粒径2～6μmの乳化粒子を有し、B型粘度計6 rpmで8500 cpsの粘度であった。

(接着剤組成物の調整)

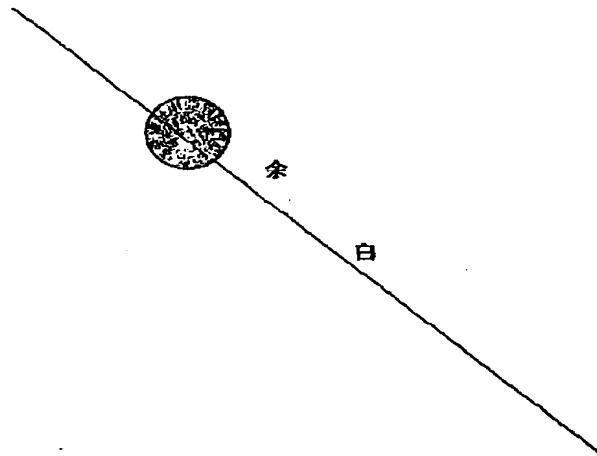
前記で得られた単量体の乳化液の全量、前記で得られたベンゾイルバーオキサイドのカプセル50g(ベンゾイルバーオキサイドとして10g含有)及びジメチルバラトルイジン7gを2Lビーカーに投入して、ホモジナイザーで3000 rpmにて5分間攪拌を行い水性状接着剤組成物を得た。

当該液を前記の評価方法に従って得た結果を (7)

表1に記す。

実施例7~8

実施例6において、単量体、有機過酸化物、
或いは当該有機過酸化物とレドックス系を形成
する還元剤の種類と量を表1のように変更し、
他の条件は実施例6と全く同様に行った場合の
試験結果を表1に記す。

表1 (各試験の単位: kg/m²/cm)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
単量体(A) 同量用	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 800g	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 950g	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 500g	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 800g	—	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 800g	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 800g	—	2.2ビス[4- (メタクリロ キシ-ジエトキ シ)フェニル] プロパン 1000g	—
単量体(B) 同量用	—	—	—	—	トリエチレンジ リコールジメタ クリレート 800g	—	—	トリメチロール プロパントリメ タクリレート 800g	—	—
単量体(C) 同量用	メタクリロニト ニル 200g	メタクリロニト ニル 50g	メタクリロニト ニル 500g	α-エチルアクリ リロニトリル 200g	α-エチルアクリ リロニトリル 200g	メタクリロニト ニル 200g	メタクリロニト ニル 200g	α-ブチルアクリ ロニトリル 200g	—	メタクリロ ニトリル 1000g
有機過酸化物 同量用	クメンハイドロ ペーオキサイド 10g	クメンハイドロ ペーオキサイド 10g	クメンハイドロ ペーオキサイド 10g	クメンハイドロ ペーオキサイド 30g	クメンハイドロ ペーオキサイド 2g	ベンゾイルペー ^{オキサイド (カブセル化)} 10g	ベンゾイルペー ^{オキサイド (カブセル化)} 10g	メタトルオイル ペーオキサイド (カブセル化) 10g	クメンハイドロ ペーオキサイド 10g	クメンハイ ドロペーオ キサイド 10g
レドックス系を形成 する還元剤 同量用	ジメチルパラ ルイジン 7g	ジメチルパラ ルイジン 7g	ジメチルパラ ルイジン 7g	ジメチルパラ ルイジン 20g	ジメチルパラ ルイジン 1g	ジメチルパラ ルイジン 7g	0-スルホアセチ ルイミド 7g	ジメチルアニリ ン 7g	ジメチルパラ ルイジン 7g	ジメチルパラ ルトルイジ ン 7g
耐候性 試験	黄色クロムート SUS304 310 300	黄色クロムート SUS304 310 280	290 280	300 290	280 270	340 320	320 300	320 310	200 160	150 120
接着性 試験	黄色クロムート SUS304 300 290	黄色クロムート SUS304 300 270	270 270	300 290	260 260	320 310	280 270	280 270	160 140	120 100
耐熱性 試験	黄色クロムート SUS304 280 270	黄色クロムート SUS304 250 230	260 240	280 260	250 230	290 270	270 260	290 270	110 100	100 90
耐燃性 試験	黄色クロムート SUS304 260 260	220 210	250 240	250 260	250 240	290 270	280 270	300 290	120 100	100 100

(ハ) 発明の効果

本発明の接着剤組成物は、反応後の硬化成分の耐油性及び耐熱性が改良され、且つステンレス製及びニッケル製を含む広範な各種材質に対して接着強度が向上し、しかも金属材質を使用した場合も被着材塗布後から接着加工迄の間のポットライフが長い一液型嫌気硬化型組成物である。

本発明の接着剤組成物は特にボルト或いはナット類のセルフロック型接着剤として好適なものである。

特許出願人

東亞合成化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.